

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137464

(P2004-137464A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/38

C08F 2/18

C08F 14/00

F 1

C08F 4/38

C08F 2/18

C08F 14/00 510

テーマコード(参考)

4J011

4J015

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-207467(P2003-207467)
 (22) 出願日 平成15年8月13日(2003.8.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-238568(P2002-238568)
 (32) 優先日 平成14年8月19日(2002.8.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100084308
 弁理士 岩見谷 周志
 (72) 発明者 大浦 誠
 茨城県鹿嶋郡神栖町大字東和田1番地 信
 越化学工業株式会社塩ビ・高分子材料研究
 所内
 (72) 発明者 天野 正
 茨城県鹿嶋郡神栖町大字東和田1番地 信
 越化学工業株式会社塩ビ・高分子材料研究
 所内
 Fターム(参考) 4J011 AA01 AA05 JB22 JB26
 4J015 BA05 BA07 BA08

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 抗初期着色性が良好な塩化ビニル系重合体を、高い生産性で製造することのできる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系単量体または塩化ビニル系単量体と共重合可能な他の単量体との混合物を、水性媒体中で油性重合開始剤を用いて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、

上記油性重合開始剤が、(A) t-アミルパーオキシネオデカノエートと、(B) 前記(A)以外の有機過酸化物であって、0.1モル/リットルの濃度のトリクロロエチレン溶液における該過酸化物の10時間半減期温度が30℃～55℃である有機過酸化物とからなり、かつ、重合転化率が65%～90%の時点で重合反応器内の反応温度の昇温を開始し、5～30℃昇温させ、引き続いて酸化防止剤を添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体との混合物を、重合器内の水性媒体中において油溶性重合開始剤を用いて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、
上記油溶性重合開始剤が、(A) t -アミルパーオキシネオデカノエートと、(B) 前記 (A) 以外の有機過酸化物であって、0.1モル/リットルの濃度のトリクロロエチレン溶液における該過酸化物の10時間半減期温度が30℃～55℃である有機過酸化物とを含み、かつ、重合転化率が65%～90%の時点で重合器内の反応温度の昇温を開始し、5～30℃昇温させ、引き続いて酸化防止剤を添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。 10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法であって、前記 (B) 成分の有機過酸化物の0.1モル/リットルの濃度のトリクロロエチレン溶液における10時間半減期温度が30℃以上55℃未満であり、かつ、前記重合転化率が65%以上90%未満の時点で重合器内の反応温度の昇温を開始し、5～30℃昇温させ、引き続いて酸化防止剤を添加する製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法であって、前記重合器内の反応温度が59℃未満である場合に、前記 (B) 成分として前記半減期温度が30℃～50℃である有機過酸化物を用いる製造方法。 20

【請求項 4】

請求項 3 に記載の製造方法であって、前記 (B) 成分として前記半減期温度が30℃以上50℃未満である有機過酸化物を用いる製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法であって、前記重合器内の反応温度が59℃以上である場合に、前記 (B) 成分として前記半減期温度が44℃～55℃である有機過酸化物を用いる製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の製造方法であって、前記 (B) 成分として前記半減期温度が44℃以上55℃未満である有機過酸化物を用いる製造方法。 30

【請求項 7】

請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法であって、前記昇温を開始する時の前記重合転化率が65%～85%である製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の製造方法であって、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分との使用量の割合 (重量比) : (A) / (B) が、1/9～9/1 の範囲内である製造方法。

【請求項 9】

請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法であって、前記塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体との混合物100重量部に対して、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分とを合計0.02～0.15重量部用いる製造方法。 40

【請求項 10】

請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法であって、前記塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体との混合物100重量部に対して、前記酸化防止剤を0.005～0.05重量部用いる製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗初期着色性が良好な塩化ビニル系重合体を、高い生産性で製造することのできる塩化ビニル系重合体の製造方法に関する。 50

【0002】

【従来の技術】

塩化ビニル系重合体は、一般に塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体を含む単量体混合物を水性媒体中で油溶性重合開始剤を用いて懸濁安定剤の存在下に懸濁重合を行うことによって製造している。

【0003】

従来、塩化ビニル系重合体の製造方法においては、重合時間を延長することなく得られる重合体の収率を向上させるために、油溶性重合開始剤の使用量を多くする方法、および重合反応が十分に進行して重合器内の圧力が低下し始めたときに、重合器内温度を昇温する方法（例えば、特許文献1参照）が知られている。しかし、これらの方法によって得られた重合体は、フィルム等の製品に成形したときにやや黄色に着色する傾向があり、即ち、所謂抗初期着色性が悪いという問題点があった。

【0004】

また、抗初期着色性は使用する重合開始剤の種類によって大きく異なることが知られている。そして、例えば、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等の開始剤を用いると、重合体の収率は向上するが得られた重合体の抗初期着色性が大きく悪化し、また、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート等の開始剤を用いると、抗初期着色性は良好だが重合体の収率の向上が小さいことが知られている。このように、従来の塩化ビニル系重合体の製造方法では、抗初期着色性が良好な塩化ビニル系重合体を高収率で得ることは困難であった。

【0005】

【特許文献1】

特開平9-143208公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、抗初期着色性が良好である塩化ビニル系重合体を、高い生産性で製造することができる塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するため、
塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体との混合物を、重合器内の水性媒体中において油溶性重合開始剤を用いて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、
上記油溶性重合開始剤が、(A) *t*-アミルパーオキシネオデカノエートと、(B) 前記(A)以外の有機過酸化物であって、0.1モル/リットルの濃度のトリクロロエチレン溶液における該過酸化物の10時間半減期温度が30℃～55℃である有機過酸化物とを含み、かつ、重合転化率が65%～90%の時点で重合器内の反応温度の昇温を開始し、5～30℃昇温させ、引き続いて酸化防止剤を添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本発明書において、「初期着色」とは、塩化ビニル系重合体に可塑剤等を添加してシート状に加熱加圧下で成形した時に起こる変色を意味し、「抗初期着色性」とは塩化ビニル系重合体有する、このような変色に対する抵抗性を意味する。

油溶性重合開始剤

本発明の製造方法に用いる油溶性重合開始剤は、前記成分(A)の*t*-アミルパーオキシネオデカノエート（以下、「開始剤(A)」という）と下記成分(B)の有機過酸化物との組合せを含むものである。

【0009】

成分 (B) の有機過酸化物開始剤は、前記 t -アミルパーオキシネオデカノエート以外の有機過酸化物であって、0.1 モル/リットルの濃度のトリクロロエチレン溶液における当該過酸化物の10時間半減期温度が30℃～55℃、例えば30℃以上55℃未満の有機過酸化物（以下、「開始剤 (B)」という）である。この開始剤 (B) は、重合器内の反応温度（以下、「重合温度」という）に応じて適宜選択される。例えば、重合温度が59℃未満の場合、開始剤 (B) として、10時間半減期温度が30℃～50℃、例えば30℃以上50℃未満の有機過酸化物を用いることが好ましい。また、重合温度が59℃以上50℃未満の場合、開始剤 (B) として、10時間半減期温度が44℃～55℃、例えば44℃以上55℃未満の有機過酸化物を用いることが好ましい。この開始剤 (B) の10時間半減期温度が低すぎると、重合初期の発熱量が大きくなるため、重合器からの適切な除熱が困難になる。また、逆に高すぎると、多量の重合開始剤を添加しなければならないため、得られる重合体の抗初期着色性が著しく悪化し、かつ、経済性に劣る。

【0010】

前記の10時間半減期温度の測定方法は公知であり、例えば、半減期温度測定対象の有機過酸化物をトリクロロエチレンに濃度が0.1 モル/リットルとなるように溶解し、得られた溶液を容器に密封し、該溶液を所定の温度に保持して該有機過酸化物を熱分解し、時間と該有機過酸化物の濃度変化との関係を測定する方法により求められる。

【0011】

本発明では、各所定温度における有機過酸化物の分解反応が一次反応であるとみなして、10時間半減期温度を下記のとおりにして求めた。

まず、所定の一定温度において、下式：

$$\log(a/x) = (k/2.303) t$$

（式中、 x ：該有機過酸化物の時間 t における濃度（モル/リットル）、 a ：該有機過酸化物の初期濃度（同）、 k ：温度により定まる分解速度定数、 t ：時間）に基づいて、 k 値を求めて、これを下式：

$$t_{1/2} \text{ (半減期)} = (\ln 2) / k$$

に代入して、半減期を求める。そして、この半減期が10時間となる温度を定める。

【0012】

前記の開始剤 (B) の具体例としては、例えば、ジイソブチルパーオキサイド（10時間半減期温度：33℃、以下同様に10時間半減期温度を括弧内に示す）、3-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルブチルパーオキシネオデカノエート（37℃）、 α -クミルパーオキシネオデカノエート（38℃）、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート（44℃）、 t -ブチルパーオキシネオデカノエート（48℃）、 t -ブチルパーオキシネオヘプタノエート（53℃）、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（41℃）、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート（51℃）、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（49℃）等を挙げることができる。これらは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0013】

開始剤 (A) および開始剤 (B) の使用量は合計量で、重合に供する単量体（前記塩化ビニル単量体または塩化ビニル単量体を含む単量体混合物）100重量部当たり、通常、0.02～0.15重量部、好ましくは0.04～0.13重量部、更に好ましくは0.05～0.12重量部である。この使用量が多すぎると、得られる重合体の抗初期着色性が悪くなる場合があり、また、発熱量が大きくなるので重合器の除熱量が不十分となって重合温度を一定に保つことが出来なくなる結果、目的の重合度の塩化ビニル系重合体が得られなくなってしまう。これとは逆に、使用量が少なすぎると、重合時間の短縮が不十分となり、生産性が低下してしまう。

【0014】

開始剤 (A) と開始剤 (B) の使用割合は、重量比で $(A)/(B) = 1/9 \sim 9/1$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $1/5 \sim 5/1$ の範囲である。この比（開始剤 (A) の使用割合）が少なすぎると、得られる重合体の抗初期着色性が悪化する、収率の向上が小

さい等の問題が生じる。これとは逆にこの比（開始剤（A）の使用割合）が大きすぎると、重合器内における発熱量の偏りが生じ重合器の除熱量が不十分となる。よって、使用する開始剤（A）と開始剤（B）の合計使用量が制限され、生産性が低下してしまう。

【0015】

これらの油性開始剤の重合器内への仕込み方法は、公知の方法でよく、例えば、該重合開始剤を適当な溶媒または分散剤を選択して、溶液またはエマルジョン若しくはサスペンションとして重合器内に仕込んでよい。また、油性開始剤は、水または単量体の仕込み中、または仕込み終了後に添加すればよく、また、予め単量体に均一に混合して単量体と共に仕込んでよいし、更には、水性エマルジョンとして水性媒体と共に仕込んでよい。

10

【0016】

重合条件

本発明の製造方法では、重合転化率が65%～90%、例えば65%以上90%未満の時点で重合器内の反応温度の昇温を開始し、5～30℃昇温させ、この昇温に引き続いて、即ち、こうして5～30℃昇温させたその温度で、酸化防止剤を添加することが必要である。昇温を開始する時の重合転化率は、好ましくは65%～85%であり、より好ましくは70%～80%である。

【0017】

重合転化率が65%未満で前記昇温を行うと、重合反応が急激に加速して内温制御が困難となったり、重合器内圧が急に上昇したりすることがあるので、安全上好ましくない。これとは逆に、重合転化率が90%を越える時点で前記昇温を行っても収率の向上は小さく、また、重合時間が長くなることなどから、生産性向上に寄与しなくなってしまう。

20

【0018】

また、前記昇温幅が5℃未満で狭すぎると、重合体の収率が低下する。逆に、前記昇温幅が30℃を越え、広すぎると、得られる重合体の抗初期着色性が悪化するので好ましくない。

前記のように重合温度を5～30℃上昇させるために要する時間は、特に制限されないが、通常2～60分間、好ましくは10～40分間である。

【0019】

本発明に於ける重合転化率は、各重合開始剤の種類および量について、5L重合器での重合を行い、重合時間と重合転化率の関係を求めた結果を基準にして算出した。

30

すなわち、内容量5Lのステンレス製重合器に脱イオン水2600g、ケン化度80.5モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールの2重量%水溶液39g、並びにメトキシ置換度28.5重量%およびヒドロキシプロポキシ置換度8.9重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロースの2重量%水溶液26gを仕込んだ。重合器内を内圧が8kPa・absとなるまで脱気した後、塩化ビニル単量体1300gを仕込んだ。

【0020】

攪拌しながら所定の種類および量の重合開始剤を仕込み、同時に昇温を開始し重合器内温度が57.0℃に達した段階で、その温度を保ち重合を続けた。昇温開始1時間後に亜硝酸ナトリウムの10重量%水溶液26gを添加し重合を完全に停止させ、未反応単量体を回収した。重合体スラリーを脱水、乾燥して得られた塩化ビニル重合体の全量を秤量し、昇温開始から1時間後に於ける重合転化率を求めた。

40

【0021】

同様に、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5および5時間後の30分毎の各々の重合転化率を算出し、重合時間と重合転化率の関係を求めた。この重合時間と重合転化率の関係は、所要の重合開始剤の種類および添加量について毎々作成した。

【0022】

本発明において酸化防止剤を添加することによって得られる重合体の抗初期着色性および熱安定性を改善することが可能となる。酸化防止剤は重合禁止能力を有しており、これを添加することにより、重合反応を停止させることができる。

50

【0023】

本発明に用いられる酸化防止剤は特に制限はなく、塩化ビニル系重合体の製造に於いて一般に用いられるものでよい。例えば、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、t-ブチルヒドロキシアニソール、n-オクタデシル3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 6-ジ-t-ブチル-4-sec-ブチルフェノール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、t-ブチルカテコール、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)、トコフェロール、ノルジヒドログアイアレチン酸等のフェノール化合物；セミカルバジド、1-アセチルセミカルバジド、1-クロルアセチルセミカルバジド、1-ジクロルアセチルセミカルバジド、1-ベンゾイルセミカルバジド、セミカルバゾン等のセミカルバジド誘導体；カルボヒドラジド、チオセミカルバジド、チオセミカルバゾン等のチオカルバジドの誘導体；フェニルナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ビス(ジメチルベンジル)ジフェニルアミン等のアミン化合物；ニトロアニソール、N-ニトロソジフェニルアミン、ニトロアニリン、N-ニトロソフェニルヒドロキシリルアミンアルミニウム塩等のニトロまたはニトロソ化合物；トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)、ジオクタデシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト等のリン化合物；ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ドデシルメルカプタン、N, N'-ジフェニルチオ尿素等の硫黄化合物等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0024】

これらの中でも、得られる重合体の抗初期着色性が良好で、重合器へのスケール付着が少ない点で、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、t-ブチルヒドロキシアニソール、t-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-t-ブチル-4-sec-ブチルフェノール、n-オクタデシル3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが好ましい。

【0025】

酸化防止剤の添加方法は特に限定はなく、通常行われているように、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒に溶解して添加しても、水性エマルジョンとして添加しても、加熱溶融状態で添加してもよい。

これらの酸化防止剤は、仕込まれる単量体100重量部当たり0.005~0.05重量部を使用すると好適である。

【0026】

その他の重合条件

本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法は、前記の油溶性開始剤を用いること、および前記のように重合転化率が65%~90%の時点で重合器内の反応温度の昇温を開始し、5~30℃昇温させ、この昇温に引き続いて、即ち、こうして5~30℃昇温させたその温度で、酸化防止剤を添加すること以外は、通常行われている塩化ビニル系重合体の製造方法と同様の条件で行うことができる。

【0027】

(単量体)

本発明で用いられる単量体原料は、塩化ビニルまたは塩化ビニルを主成分とする単量体混合物である。塩化ビニルを主成分とする単量体混合物は、少なくとも50重量%以上の塩化ビニルと、塩化ビニルと共重合可能な単量体とからなる混合物である。用いられている

塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0028】

(懸濁安定剤)

本発明の方法において、以上の塩化ビニルまたは塩化ビニルを含む単量体混合物を水性媒体中で重合する場合に使用される懸濁安定剤は、特に限定されず、従来の塩化ビニル系重合体の製造に使用されているものでよい。この懸濁安定剤としては、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル；水溶性部分鹸化ポリビニルアルコール、油溶性部分鹸化ポリビニルアルコール等の部分鹸化ポリビニルアルコール；アクリル酸重合体、ゼラチン等の水溶性ポリマー；等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。これらの懸濁安定剤の合計添加量は、仕込まれる単量体100重量部当たり、通常、0.02～1重量部の範囲で適宜調整すればよい。

【0029】

また、重合における他の条件、例えば、重合器への水性媒体、塩化ビニルまたは塩化ビニルを含む単量体混合物、懸濁安定剤、重合開始剤等の仕込み方法、仕込み割合、あるいは重合温度なども従来と同様でよい。

【0030】

(その他の添加剤)

本発明の方法においては、必要に応じて塩化ビニル系重合体の製造に一般的に使用されている重合度調整剤、連鎖移動剤、耐電防止剤などを適宜使用することもできる。

【0031】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0032】

【実施例1】

内容量2m³のステンレス製重合器に脱イオン水980kg、ケン化度80.5モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール382g、並びにメトキシ置換度28.5重量%およびヒドロキシプロポキシ置換度8.9重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロース143gを仕込んだ。重合器内を内圧が8kPa・absとなるまで脱気した後、塩化ビニル単量体700kgを仕込んだ。攪拌しながら、重合開始剤としてt-アミルパーオキシネオデカノエート385g、およびα-クミルパーオキシネオデカノエート70gを仕込み、同時にジャケットに温水を通して昇温を開始し、重合器内温度が57.0℃にまで昇温したところで、その温度を保ち重合を続けた。

【0033】

重合転化率が78%となった時点で、重合器内温度を15分かけて72℃まで昇温し、重合器内に3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンの40重量%メタノール溶液を350g添加し、未反応単量体を回収した。重合体スラリーを脱水、乾燥して塩化ビニル重合体を得た。得られた重合体の収率は87.0%であった。重合に要した時間を表1に示す。

【0034】

得られた重合体の抗初期着色性を下記の方法で測定した。測定結果を表1に示す。

抗初期着色性

重合体100重量部に、液状オクチルスズメルカプト0.8重量部、液状Ca/Zn系安定剤0.8重量部、ポリエチレンワックス0.1重量部およびジオクチルフタレート50重量部を配合し、ロールを用いて155℃で5分間混練した後、プレス成形してシート状の試料を作成した。この試料を測色色差計にて測定した。

この試料について、JIS Z 8730 (2002) 6.2に記載の刺激値直読方法に従い、光電色彩計 (日本電色工業 (株) 製、Spectro Color Meter SE2000) を用いて、計器の指示から直接L値 (明度指数)、a値およびb値を測定した。

上記の測定結果より、表1に、抗初期着色性が良好であると評価される場合に○で表示し、抗初期着色性が悪いと評価される場合に×で表示した。

【0035】

【実施例2~3】

表1に示した種類と量の油溶性重合開始剤を用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

10

【比較例1~2】

表1に示した種類と量の油溶性重合開始剤を用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0036】

【比較例3】

内容量 2 m^3 のステンレス製重合器に脱イオン水 980 kg 、ケン化度 80.5 モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール 382 g 、並びにメトキシ置換度 28.5 重量%およびヒドロキシプロポキシ置換度 8.9 重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロース 143 g を仕込んだ。重合器内を内圧が $8\text{ kPa} \cdot \text{abs}$ となるまで脱気した後、塩化ビニル単量体 700 kg を仕込んだ。攪拌しながら、重合開始剤として t -アミルパーオキシネオデカノエート 385 g 、および α -クミルパーオキシネオデカノエート 70 g を仕込み、同時にジャケットに温水を通して昇温を開始し、重合器内温度が 57.0°C まで昇温したところで、その温度を保ち重合を続けた。

20

【0037】

重合器内圧が、 $0.67\text{ MPa} \cdot \text{G}$ となった時点で、重合器内に $3,5$ -ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシトルエンの 40 重量%メタノール溶液を 350 g 添加し、未反応単量体を回収した。重合体スラリーを脱水、乾燥して塩化ビニル重合体を得た。得られた重合体の収率は 83.0% であった。結果を表1に示す。

【0038】

【比較例4】

内容量 2 m^3 のステンレス製重合器に脱イオン水 980 kg 、ケン化度 80.5 モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール 382 g 、並びにメトキシ置換度 28.5 重量%およびヒドロキシプロポキシ置換度 8.9 重量%のヒドロキシプロピルメチルセルロース 143 g を仕込んだ。重合器内を内圧が $8\text{ kPa} \cdot \text{abs}$ となるまで脱気した後、塩化ビニル単量体 700 kg を仕込んだ。攪拌しながら、重合開始剤として t -アミルパーオキシネオデカノエート 385 g 、および α -クミルパーオキシネオデカノエート 70 g を仕込み、同時にジャケットに温水を通して昇温を開始し、重合器内温度が 57.0°C まで昇温したところで、その温度を保ち重合を続けた。

30

【0039】

重合器内圧が、 $0.55\text{ MPa} \cdot \text{G}$ となった時点で、重合器内に $3,5$ -ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシトルエンの 40 重量%メタノール溶液を 350 g 添加し、未反応単量体を回収した。重合体スラリーを脱水、乾燥して塩化ビニル重合体を得た。得られた重合体の収率は 87.2% であった。結果を表1に示す。

40

【0040】

【比較例5】

$3,5$ -ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシトルエンの 40 重量%メタノール溶液 350 g を添加しなかった以外は実施例1と同様に行った結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
油溶性 開始剤	TAND	TAND	TAND	EHP	TBND	TAND	TAND	TAND
	392 g	315 g	315 g	427 g	427 g	392 g	392 g	392 g
	CND	CND	CND	CND	CND	CND	CND	CND
	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g
		EHP	TBND					
		85 g	85 g					
酸化防止剤	BHT	BHT	BHT	BHT	BHT	BHT	BHT	なし
	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g	70 g	—
重合時間	4時間00 分	3時間59 分	4時間02 分	4時間01 分	4時間03 分	4時間00 分	4時間25 分	4時間01 分
収率	87.0 %	87.5 %	86.5 %	87.0 %	85.8 %	83.0 %	87.2 %	87.2 %
抗初期着色性								
L 値	70.8	70.5	70.7	70.1	70.7	70.8	70.7	70.2
a 値	-0.7	-0.9	-0.8	-1.2	-0.7	-0.6	-0.7	-1.0
b 値	13.4	13.7	13.5	14.9	13.5	13.3	13.4	14.0
抗初期着色性 評価	○	○	○	×	○	○	○	×

10

20

30

【0042】

(注)

TAND : t-アミルパーオキシネオデカノエート

CND : α -クミルパーオキシネオデカノエート

EHP : ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート

TBND : t-ブチルパーオキシネオデカノエート

BHT : 3, 5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシトルエン

【0043】

【発明の効果】

本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法によれば、得られる塩化ビニル系重合体の抗初期着色性が良好であり、かつ、重合時間を延長することなく収率が上がり、生産性を向上させることができる。

40